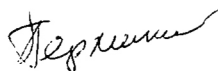


0- 779859

На правах рукописи



**ПЕРМИКИН ДМИТРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ**

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ ПРИ  
НАЛИЧИИ ФРОНТАЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

**02.00.04 - Физическая химия**

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук**

Екатеринбург - 2009

Работа выполнена на кафедре математической физики ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор А. О. Иванов.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор А. Я. Нейман

доктор физико-математических наук,  
профессор В. Н. Скоков

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Уральский государственный  
технический университет – УПИ имени  
первого Президента России Б. Н. Ельцина»  
(г. Екатеринбург)

Защита состоится 24 12 2009 года в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212.286.12 при ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького» по адресу: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького».

Автореферат разослан 23 нояб 2009

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000621249

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.286.12  
кандидат химических наук, доцент

 Л. К. Неудачина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Круг вопросов, при рассмотрении которых приходится решать уравнения теплопроводности (а также диффузии) для областей, форма которых изменяется со временем, весьма широк. Он включает в себя случаи, когда движение границ задано, и более сложные, когда это движение требуется определить из дополнительных условий задачи (задача Стефана). Подобные задачи возникают при изучении процессов переноса энергии или массы, связанных с изменением агрегатного состояния вещества, теории плотин, в механике почв, задачах фильтрации, теории зонной очистки материалов, задачах роста кристаллов, вопросах коррозии и многих других.

В представленной работе изучены несколько задач диффузии при наличии химических реакций фронтального типа.

В первой задаче рассматривается проблема поверхностной реакционной диффузии. В результате экспериментальных исследований оксидов молибдена, вольфрама обнаружено, что эти соединения при высокой температуре способны к быстрой поверхностной диффузии, сопровождающейся химической реакцией. Особенность явления заключается в том, что с течением времени диффузионное продвижение по поверхности образца останавливается. Причины, по которым происходит остановка, до настоящего исследования объяснены не были. Задача по существу оставалась не до конца изученной, а эффект остановки нуждался в теоретическом обосновании.

Поверхностная реакционная диффузия находит применение при создании тонких пленок с физико-химическими свойствами отличными от свойств образца (коррозионностойкие покрытия, катализ), и поэтому выяснение причин остановки диффузионного продвижения по поверхности образца с течением времени актуально, имеет теоретическое и практическое значение.

Вторая и третья задачи схожи между собой: рассматриваются два способа использования одного материала – твердого раствора лития в серебре, золоте. В зависимости от температуры, он может выступать в роли газоочистителя или источника паров лития, что, в конечном итоге, дает возможность управления давлением газа в камере. Рассматриваемый материал является новым для вакуумной области применения, работа проводилась в сотрудничестве с разработчиками и патентообладателями, поэтому теоретическое исследование работоспособности материала в ходе сложных химических процессов актуально.

Основные цели работы: разработка теоретических моделей процессов диффузии при наличии химических реакций фронтального типа; теоретическое определение физико-химических закономерностей рассматриваемых явлений; адаптация сложных математических решений к относительно простым ана-

литическим зависимостям, пригодным для инженерных расчетов и экспериментальных оценок.

Научная новизна диссертации. Разработана теоретическая модель поверхностной реакционной диффузии, в которой учитывается диффузионное распространение одного вещества по поверхности и вглубь другого, сопровождающееся химической реакцией фронтального типа. Впервые рассмотрена ситуация, когда диффузانت испаряется с открытой поверхности образца.

На базе развитой модели теоретически исследована динамика поверхностного прореагировавшего слоя. Полученная закономерность его стабилизации хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Впервые разработана теоретическая модель процесса поглощения остаточных газов твердым раствором лития в малой вакуумной камере. В рамках модели учитывается диффузионное распространение лития внутри образца, внутри поверхностного слоя продукта реакции, рост этого слоя и проникновение газов через стенки камеры.

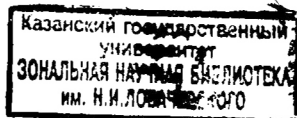
На базе развитой модели исследованы изменение давления в камере, рост толщины поверхностного слоя продукта реакции, диффузионное распространение лития в образце. Оценены характерные времена процесса: время наступления квазистационарного режима, его длительность, а также величина давления при этом режиме. Получен аналитический метод решения, который позволяет обобщить модель на различные формы образца.

Одним из результатов исследования является вывод о том, что большая поглощающая способность рассматриваемого материала позволяет получить и удерживать длительное время вакуум в малой запаянной камере, что дает возможность использования этого материала в микроэлектромеханических системах.

Впервые разработана теоретическая модель процесса испарения и напыления тонких литиевых пленок с использованием твердых растворов лития. В рамках модели найден временной закон многократного испарения лития из образца, что дает возможность управления процессом (толщиной напыляемой пленки). Модель успешно использована для качественного и количественного описания экспериментальных данных.

Достоверность полученных результатов подтверждается согласием теоретических данных с результатами натурных экспериментов, использованием проверенных теоретических подходов и физико-химической обусловленностью метода построения теоретических моделей и сделанных приближений.

Практическое значение. Понимание причин стабилизации поверхностного прореагировавшего слоя позволяет эффективней использовать поверхностную реакционную диффузию для нанесения тонких пленочных покрытий.





Большая поглощающая способность твердых растворов лития в благородных металлах (*Ag, Au*) позволяет использовать растворы для создания и поддержания вакуума в камерах малых размеров и в микроэлектромеханических системах.

Найден временной закон многократного испарения лития из его твердого раствора, что дает возможность управления процессом (толщиной пленки).

Для всех изученных процессов произведена адаптация сложных математических решений к относительно простым аналитическим зависимостям, пригодным для инженерных расчетов и экспериментальных оценок.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на представительных научных форумах:

1-ая и 2-ая Международные научные конференции «Информационно-математические технологии в экономике, технике и образовании». (Екатеринбург, 2008, 2009); 1-ая Всероссийская конференция «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях». (Москва, 2008); Всероссийская молодежная конференция по математической и квантовой химии (Уфа, 2008); 37, 38, 39, 40 Региональные молодежные конференции по проблемам теоретической и прикладной механики (Екатеринбург, 2006, 2007, 2008, 2009); 15-я, 16-я Зимние школы по механике сплошных сред (Пермь, 2007, 2009).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 научных работ: 4 статьи в реферируемых журналах, 6 статей в сборниках тезисов докладов и 7 в трудах конференций. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4-х глав основного содержания, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 120 страниц машинописного текста, она содержит 32 рисунка, 2 таблицы и 75 ссылок на литературные источники.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко обоснована актуальность работы, сформулированы ее цели, указаны научная новизна, практическое значение и апробация проведенных исследований.

### Глава 1. Задачи массопереноса с подвижными границами

В первой главе диссертации приведены общие сведения о задачах массопереноса, в которых необходимо учитывать движение границ. Типичным примером подобного рода задач является окиснообразование на поверхности

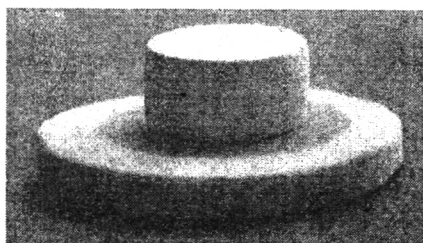
металла. В зависимости от свойств металла и продуктов реакции возможны две пограничные ситуации: в первом случае проникновение окалины происходит вглубь металла (например, окисление чистого лития), во втором – распространение окислов на поверхности (свойственно тяжелым металлам). В задачах окалинообразования наглядным образом сочетаются диффузионное проникновение веществ к реакционному фронту и химическое взаимодействие на нем.

Теоретическое описание явлений массопереноса с подвижными границами базируется на трех математических подходах: 1) аппроксимация экспериментальных наблюдений и закономерностей простыми функциями (алгебраические полиномы, экспоненты); 2) применение теории обыкновенные дифференциальные уравнений (теория окисления Вагнера [1], задача Зельдовича о распространении пламени, уравнения химической кинетики, учет разного рода потоков); 3) использование уравнений и систем в частных производных (задача Стефана о промерзании жидкости).

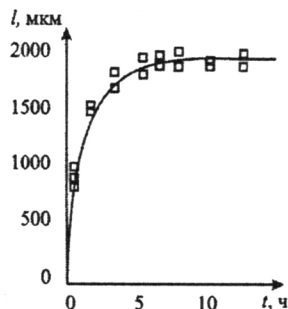
Стоит отметить, что наиболее полно, учитывая детали, экспериментальные наблюдения описываются с помощью третьего подхода, однако, сложность математического аппарата зачастую не позволяет получить решения и тем более аналитические. По этой причине приходится упрощать модели, строить приближенные решения, а одним из методов в этом случае является метод релаксационных времен [2], согласно которому можно не учитывать производные по времени у быстро меняющихся величин. Так, например, диффузионное распространение веществ происходит значительно быстрее движения реакционного фронта, поэтому на масштабах времени сравнимых с продвижением фронта кажется, что концентрации веществ всегда успевают прийти в равновесное состояние и производную по времени можно приравнять у нулю.

## Глава 2. Моделирование поверхностной реакционной диффузии

Процесс быстрого твердофазного растекания одного вещества по поверхности другого, сопровождающийся химическим взаимодействием получил название поверхностной реакционной диффузии [3]. Так, например, для твердофазного взаимодействия с участием  $MoO_3$  и  $WO_3$  обнаружено [3],[4], что продукт реакции формируется не только в месте прямого контакта реагентов, но и вне его, на поверхности подложки (рис. 1а). При исследовании этого явления обнаружен ряд специфических черт, в числе которых замедление с течением времени распространения прореагировавшего слоя на поверхности подложки, вплоть до полной остановки при достижении определенного значения длины слоя (рис. 1б).



а



б

Рис. 1: а. Исследование поверхностной реакционной диффузии, на фотографии виден прореагировавший поверхностный слой. б. Временная зависимость длины поверхностного прореагировавшего слоя в системе  $2\text{CuO} + \text{MoO}_3 = \text{Cu}_2\text{MoO}_5$  при температуре  $630^\circ\text{C}$ , с течением времени длина поверхностного слоя стабилизируется.

Помимо описания самого явления поверхностной реакционной диффузии, в главе приводятся экспериментальные исследования процесса, ранние подходы к его теоретическому описанию, классические результаты Фишера, Уипла по теории зерно-границной диффузии. По результатам обзора проблемы делается вывод о необходимости дальнейшего исследования причин стабилизации и приводятся две новые теоретические модели.

В первой модели учитывается диффузионное распространение  $\text{MoO}_3$  по поверхности  $u(\tau, \xi)$  (1) и вглубь подложки  $w(\tau, \xi, \eta)$  (2), сопровождающееся химической реакцией фронтального типа (3) с образованием  $\text{Cu}_2\text{MoO}_5$  (рис. 2). Рассмотрена ситуация, когда подложка имеет пористую структуру:

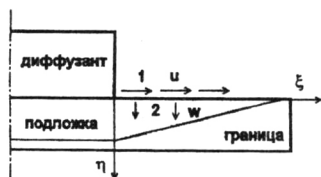


Рис. 2: Распределение диффузионных потоков в модели поверхностной реакционной диффузии с подвижной границей.

$$\frac{\partial u(\tau, \xi)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 u(\tau, \xi)}{\partial \xi^2} + P \frac{\partial w(\tau, \xi, \eta)}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0}, \quad u(\tau, 0) = u_0, \quad u(0, \xi) = 0; \quad (1)$$

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} = d \frac{\partial^2 w}{\partial \eta^2}, \quad w(0, \xi, \eta) = 0, \quad -d \frac{\partial w}{\partial \eta} \Big|_{\eta=L} = w|_{\eta=L}, \quad w(\tau, \xi, 0) = u(\tau, \xi); \quad (2)$$

$$\frac{\partial L(\tau, \xi)}{\partial \tau} = K w(\tau, \xi, \eta)|_{\eta=L}, \quad L(0, \xi) = 0; \quad (3)$$

где  $L(\tau, \xi)$  – фронт реакции;  $P = D_2 \varepsilon / h \delta$  – безразмерная константа;  $\delta$  – толщина поверхностного слоя, в котором распространяется диффузانت;  $d = D_2 / D_1$  – отношение коэфф. диффузии внутри подложки и на поверхности;  $K = \varepsilon / c(1 - \varepsilon)$ ;  $\varepsilon$  – пористость;  $h$  – коэфф. химической реакции.

Поставленную задачу удалось упростить, используя метод дифференциальных рядов, а упрощенную задачу разрешить. Решение выразилось с помощью неявной функции. Анализ показал, что выбранный метод приближения качественно верно передает особенности поставленной задачи: влияние пористости (рис. 3а), характер продвижения реакционного фронта с течением времени совпадает с результатом Фишера о зернограничной диффузии (переход от режима  $\xi \sim t^{1/2}$  к  $\xi \sim t^{1/4}$ ). Однако сама модель, содержащая только диффузионное распространение вещества и химическое взаимодействие на фронте, как и предшествующие исследования, не может объяснить стабилизацию поверхностного прореагировавшего слоя.

На базе предыдущей модели, опираясь на физико-химические свойства исследуемых веществ, построена модифицированная модель поверхностной реакционной диффузии, включающая эффект испарения диффузанта с открытой поверхности подложки. Приведем только уравнение, описывающее движение вещества по поверхности

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} - \beta u + P \frac{\partial w}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0}, \quad u(\tau, 0) = u_0, \quad u(0, \xi) = 0. \quad (4)$$

Поставленная задача решалась с помощью метода дифференциальных рядов и интегрального преобразования Лапласа, визуализация решения представлена на рис. 3б. Верхняя кривая представляет собой продвижение концентрационного уровня  $u(\tau, \xi) = u_c$  при отсутствии диффузионного оттока с подложки ( $P = 0$ ). Видно, что для стабилизации распределения  $u(\tau, \xi)$  достаточно одного предположения о существовании испарения. При этом абсолютно не важно, какова интенсивность процесса. В любом случае распределение становится стационарным. Две другие кривые иллюстрируют влияние диффузионного оттока. Его присутствие замедляет время достижения стационарного распределения, которое можно рассматривать как предельное.

Анализ решения показал, что с течением времени поверхностный прореагировавший слой действительно останавливается, что качественно согласуется с экспериментальными данными. По результатам исследования, следует вывод о необходимости учета испарения диффузанта с открытой поверхности подложки при описании процесса поверхностной реакционной диффузии.

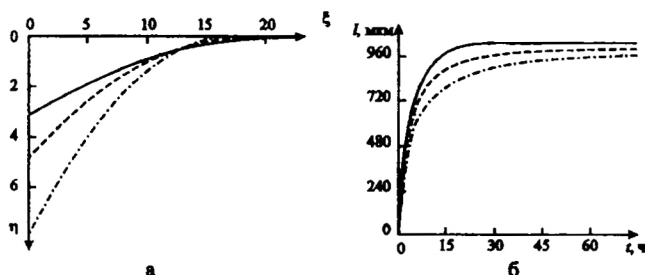


Рис. 3: а. Профиль фронта реакции  $L(\tau, \xi)$  в подложке в фиксированный момент времени при различных значениях пористости: сплошная кривая – 10% пористости  $\epsilon$ , пунктирная – 20%, штрихпунктирная – 40%. б. Визуализация решения модифицированной задачи о поверхностной реакционной диффузии. Изображено движение концентрационного уровня  $u(\tau, \xi) = u_c$  при различном влиянии диффузионного оттока вглубь подложки:  $P = 0$ ,  $P = 0.002$  и  $P = 0.004$  (на рисунке сверху вниз).

### Глава 3. Моделирование процесса поглощения остаточных газов твердым раствором лития в малых вакуумных камерах

Третья глава посвящена проблеме создания вакуума в малых камерах. Задача продиктована развитием микроэлектромеханических систем. Их интеграция в различные области техники, науки, производства ставит, среди прочих, вопрос о создании вакуумных камер в течение длительного времени (порядка 10 лет).

Для решения подобного рода задач по удалению газов в течение длительного времени предложено использовать твердые растворы лития в благородных металлах [5]. Перспективность технологического использования таких материалов обуславливается их физико-химическими свойствами: пластичностью, самопассивацией, способностью лития сплавляться с металлами других групп с образованием твердых растворов в широкой концентрационной области, способностью лития реагировать со всеми остаточными газами, кроме благородных [6].

Целью изложенного в диссертации теоретического исследования являлась разработка модели, а также определение на базе модели физико-химических закономерностей рассматриваемого процесса, прогнозирование длительной работоспособности поглощения газов материалом.

В главе описано построение модели, учитывающей диффузионное распространение лития внутри газопоглощающей пластины  $u(\tau, \xi)$  (5), внутри поверхностного слоя продуктов реакции  $v(\tau, \xi)$  (6), рост этого слоя  $S(\tau)$  (7) за счет образования  $LiH$  ( $2Li + H_2 \rightarrow 2LiH$ ), изменение давления в камере  $p(\tau)$  и натекание газов через стенки (7) [7]:

$$\Pi D \frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2}, \quad 0 < \xi < 1, \quad u(0, \xi) = 1, \quad (5)$$

$$\Pi \frac{\partial \nu}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \nu}{\partial \xi^2}, \quad 1 < \xi < 1 + S(\tau), \quad u(\tau, 1) = \nu(\tau, 1); \quad (6)$$

$$\text{Гр.у.:} \quad \left. \frac{\partial u}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial u}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} = \frac{D}{\gamma} \left. \frac{\partial \nu}{\partial \xi} \right|_{\xi=1}, \quad \left. \frac{\partial u}{\partial \xi} \right|_{\xi=1+S(\tau)} = -2H\nu^2 \rho|_{\xi=1+S(\tau)},$$

$$\frac{dS}{d\tau} = 2 \frac{H\Phi}{\Pi\gamma} \nu^2 \rho \Big|_{\xi=1+S(\tau)}, \quad S(0) = 0; \quad \frac{d\rho}{d\tau} = -\frac{\Pi dS}{2d\tau} + \frac{Q}{\Pi}(P - \rho), \quad \rho(0) = 1. \quad (7)$$

где  $\Pi$  – параметр, характеризующий сорбционную способность пластины;  $D = D_2/D_1$  – отношение коэффициентов диффузии  $Li$  в слое продуктов реакции и внутри пластины;  $H$  – параметр, характеризующий интенсивность химической реакции;  $P$  – давление в окружающей среде;  $Q$  – коэффициент, характеризующий проникновение газа через стенки камеры;  $\gamma$  – коэфф. распределения концентрации  $Li$  в слое продуктов реакции и внутри пластины.

В диссертации описывается алгоритм получения приближенного аналитического решения, с использованием двух методов: анализа релаксационных времен и представления функции в виде ряда. Предложенный алгоритм позволяет найти: изменение давления в камере (8), толщину слоя продуктов реакции и распределение  $Li$  внутри пластины (9):

$$\rho(\tau) = \left(1 - \frac{QP_z\gamma}{H\Phi\Pi}\right) \exp\left(-\frac{H\Phi}{\gamma}\tau\right) + \frac{QP_z\gamma}{H\Phi\Pi} \left(1 + \frac{4QP_z}{\Phi\Pi^2}\tau\right), \quad (8)$$

$$S(\tau) = \frac{2}{\Pi} \left(1 - \rho + \frac{QP_z}{\Pi}\tau\right), \quad u_0 = \frac{\Phi - S}{\Phi}. \quad (9)$$

На рис. 4а и рис. 4б проиллюстрированы соответственно изменение давления в камере и рост поверхностного слоя с течением времени. На графиках приведены результаты двух решений: сплошная линия – приближенное аналитическое решение согласно формулам (8), (9); точки – более точное численное решение. Видно, что разные подходы к решению задачи дают схожие результаты и отражают ожидаемое поведение функций.

На первом этапе (I) эксплуатации пластины идет активное поглощение остаточных газов камеры, давление резко понижается, а толщина слоя быстро увеличивается, характерное время этого процесса можно оценить из (8)

$$\tau_1 = \frac{\gamma}{H\Phi}, \quad \text{в размерных единицах} \sim 700\text{с}. \quad (10)$$

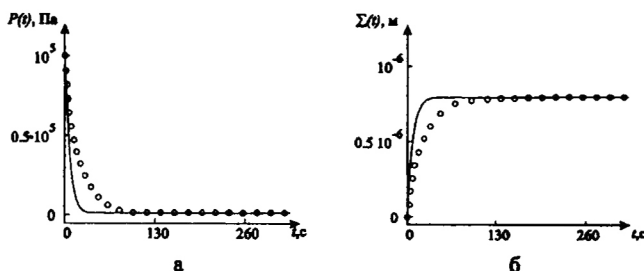


Рис. 4: а. Изменение давления в камере. б. Рост слоя продукта реакции с течением времени. Сплошная линия – аналитическое решение согласно (8), (9); точки – более точное численное решение.

Затем в камере устанавливается квазистационарное состояние (II этап): газ, диффундирующий через стенки, поглощается пластиной, тем самым поддерживается почти постоянное давление, а толщина слоя постепенно увеличивается, причем, начиная с некоторого времени, скорость роста становится постоянной, из формулы (8) получаем

$$\rho(\tau) = \frac{QP_2\gamma}{H\Phi\Pi} \left( 1 + \frac{4QP_2\tau}{\Phi\Pi^2} \right), \quad (11)$$

что с течением времени давление в камере будет линейно нарастать. Такое изменение давления справедливо в начале этапа, однако со временем, по мере истощения лития, заполнение камеры газом будет происходить все быстрее и быстрее, и решение (11), конечно, использовать нельзя. Характерное время в этом случае значительно превышает время первого этапа:

$$\tau_2 = \frac{\Pi^2\Phi}{4QP_2}, \quad \text{в размерных единицах } \sim 10^7 \text{ с.} \quad (12)$$

Далее твердый раствор истощается и не может связывать натекающий через стенки газ (III этап, рис. 5а).

Небольшое отличие на первом этапе между решениями (см. рис. 4а, б) объясняется тем, что в первые минуты расходуется в основном  $Li$  из тонкого приповерхностного слоя. При этом концентрацию лития более точно описывает полином большей степени, однако, с течением времени концентрация внутри пластины выравнивается, необходимость в полиноме большой степени отпадает и оба решения начинают совпадать.

Динамика роста поверхностного слоя продукта реакции с течением времени в зависимости от проницаемости стенок камеры проиллюстрированы на рис. 5б. Видно, что проницаемость стенок не сказывается на быстром первом

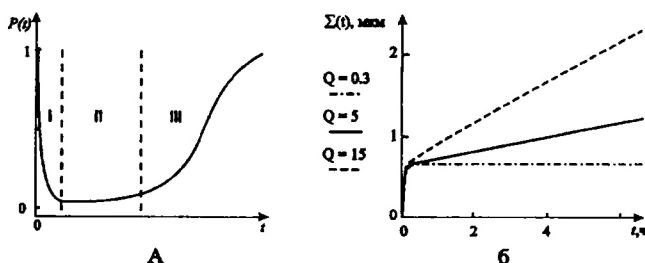


Рис. 5: а. Три стадии изменения давления в камере. б. Рост слоя продукта реакции с течением времени в зависимости от проницаемости стенок камеры.

этапе, но на втором этапе, когда перепад давлений сформировался, вновь поступающий газ начинает активно проникать в камеру. Чем проницаемость стенок выше, тем быстрее образуется продукт реакции и тем быстрее увеличивается толщина слоя.

Полученные оценки времени наступления квазистационарного режима, его длительности, величины давления в этом режиме позволяют заключить, что большая поглощающая способность рассматриваемого материала обеспечивает получение и удержание в течение длительного времени вакуума в малой запаивной камере, что дает возможность использования этого материала в микроэлектромеханических системах.

#### Глава 4. Напыление тонких литиевых пленок с использованием твердых растворов лития

В четвертой главе описывается другое перспективное применение уже рассмотренного ранее материала (твердого раствора лития): напыление тонких

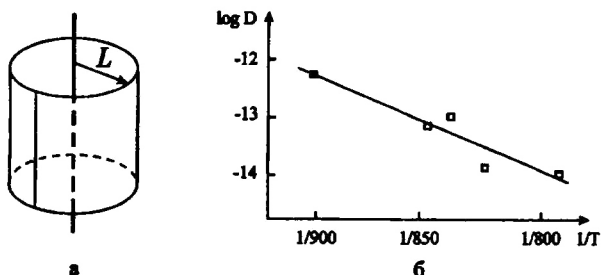


Рис. 6: а. Схема экспериментальной установки. б. Вычисление зависимости коэффициента диффузии лития от температуры (сплошная линия) на основании экспериментальных данных (квадраты).



Таблица 1: Экспериментальное и теоретическое исследования напыления  $Li$ . Первая серия.

$N, i$	темпер. $T_i, K$	время $t_i, c$	масса $Li$ эксперим., мг	масса $Li$ теор., мг
1	825	310	0,007	0,013
2	875	325	0,023	0,024
3	826	890	0,009	0,0067
4	844	612	0,008	0,0077
5	869	408	0,011	0,0010

Таблица 2: Экспериментальное и теоретическое исследования напыления  $Li$ . Вторая серия.

$N, i$	темпер. $T_i, K$	время $t_i, c$	масса $Li$ эксперим., мг	масса $Li$ теор., мг
1	793	140	0,016	0,016
2	823	690	0,029	0,050
3	848	600	0,055	0,050
4	838	505	0,040	0,021
5	903	265	0,072	0,075

литиевых пленок на поверхность вакуумной камеры [6]. Такие пленки обладают хорошей поглощающей способностью и активно связывают молекулы остаточного газа.

Целью изложенного в диссертации теоретического исследования являлось описание следующего эксперимента по напылению лития. Проволочка радиуса  $R$  располагалась вдоль оси длинной трубы, имеющей внутренний радиус  $L \gg R$  (рис. 6а). Материал проволоки – твердый раствор лития в серебре с концентрацией лития  $c_0$ . Внутри трубы поддерживался высокий вакуум.

Проволочка нагревалась до температуры  $T$ , при этом литий начинал испаряться. Испарившиеся атомы оседали на окружающей проволоку трубе. Через некоторое время опыт прекращался, анализировалось количество осевшего на трубу лития. Затем опыт повторялся, с использованием той же проволоки, новой трубы и при другой температуре  $T_i$ ,  $i$  – порядковый номер опыта в серии (табл. 1,2).

Понимание временного закона, по которому испаряется литий при многократном использовании одной и той же проволоки, является важным, поскольку позволяет экономно и многократно использовать один источник лития, дает возможность управления давлением в вакуумной камере: изменяя температуру и время напыления, можно контролировать толщину пленки и, как следствие, давление газа в камере.

С математической точки зрения задача осложнялась цилиндрической геометрией и последовательной серией экспериментов, однако с успехом решалась методом разделения переменных. Для примера приведем поток испаря-

ющегося лития ( $i$  – номер опыта в серии  $i = 1, 2, 3, 4, 5$ )

$$j(t) = h_i c_i(t, 1) = h_i c_0 \sum_{k_i=1}^{\infty} C_{i,k_i} \exp\left(-\lambda_{i,k_i}^2 \frac{D_i}{R^2} t\right), \quad (13)$$

где  $0 \leq t \leq t_i$ ,  $t_i$  – длительность  $i$ -го эксперимента;  $\lambda_{i,k_i}$  – корни уравнения  $\lambda_i J_1(\lambda_i) = \frac{h_i R}{D_i} J_0(\lambda_i)$ ;  $J_0$  и  $J_1$  – функции Бесселя;  $h_i$  – коэффициент испарения;  $C_{i,k_i}$  имеют вид

$$\begin{aligned} \text{при } i = 1: \quad C_{1,k_1} &= \frac{2 \frac{h_1 R}{D_1}}{\lambda_{1,k_1}^2 + \left(\frac{h_1 R}{D_1}\right)^2}; \quad \text{при } i = 2, 3, 4, 5: \\ C_{i,k_i} &= \frac{2 \lambda_{i,k_i}^2 \left(\frac{h_i R}{D_i} - \frac{h_{i-1} R}{D_{i-1}}\right)}{\lambda_{i,k_i}^2 + \left(\frac{h_i R}{D_i}\right)^2} \left[ \sum_{k_{i-1}=1}^{\infty} \exp\left(-\lambda_{i-1,k_{i-1}}^2 \frac{D_{i-1}}{R^2} t\right) \frac{C_{i-1,k_{i-1}}}{\lambda_{i,k_i}^2 - \lambda_{i-1,k_{i-1}}^2} \right]; \end{aligned}$$

$D_i$  – коэффициент диффузии, зависящий от температуры по закону

$$D_i(T) = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{R_g T_i}\right), \quad (14)$$

где  $R_g$  – газовая постоянная,  $Q$  – энергия активации диффузии (220 кДж/моль), вычисленная по результатам экспериментальных данных (рис. 6б).

Достоинством этого решения является то, что оно точное и позволяет количественно описать экспериментальные данные (см. табл. 1,2). Однако выражения для интересующих функций получились громоздкими, а наличие счетного числа собственных чисел оператора Лапласа и слагаемых ряда делает трудным применение этого решения на практике. Также необходимо отметить плохую сходимость ряда в самой информативной граничной точке  $r = R$  – поверхности проволоки. Необходимое простое решение удалось построить с помощью интегрального преобразования Лапласа

$$j_1(t) = h_1 c_1(t, 1) = c_0 \left( \frac{\sqrt{D_1}}{\sqrt{\pi t}} - \frac{D_1}{2R} \right). \quad (15)$$

$$j_2(t) = c_0 \left( \frac{\sqrt{D_2}}{\sqrt{\pi \sqrt{D_2} t + D_1 t_1}} - \frac{D_2}{2R} \right), \quad \text{и т.д.} \quad (16)$$

При этом удалось получить простые выражения для самой важной характеристики процесса и эти решения (15), (16) хорошо согласуются с точным решением (13) (рис.7).

Экспериментальные исследования проводились в рамках диффузионно-лимитируемого режима, в этой связи стоит отметить, что на поток лития не влияют коэффициенты испарения  $h_i$  (15), (16), он зависит исключительно от коэффициентов диффузии  $D_i$ .

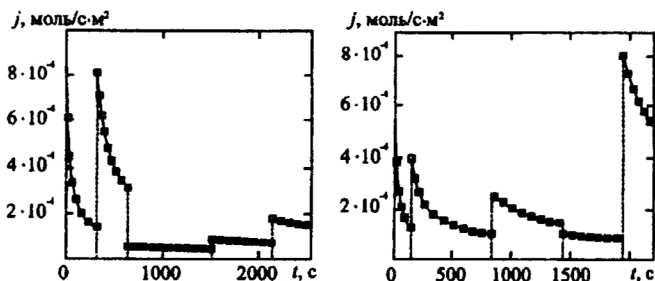


Рис. 7: Расчет потока испаряющегося летя для двух серий опытов. Сплошная линия – точное решение (13), точки – приближенное (15), (16).

### Основные результаты и выводы

Диссертационная работа содержит материалы оригинальных теоретических исследований в области диффузионных задач, сопровождающихся подвижными границами фронтальных химических реакций. Основными результатами и выводами работы являются:

- Разработана теоретическая модель поверхностной реакционной диффузии, в которой учитывается диффузионное распространение одного вещества по поверхности и вглубь другого, сопровождающееся химической реакцией фронтального типа. Рассмотрена ситуация, когда образец-подложка имеет пористую структуру.

Для решения задачи с подвижной границей применяется метод дифференциальных рядов, позволяющий напрямую связать уравнение диффузии на поверхности (1) с уравнением движения границы (3), исключая решение уравнения диффузии внутри образца-подложки (2). Анализ показал, что выбранный метод приближения качественно верно передает особенности поставленной задачи: влияние пористости, характер продвижения реакционного фронта с течением времени совпадает с результатом Фишера о зернограничной диффузии. Однако сама модель, содержащая только диффузионное распространение вещества и химическое взаимодействие на фронте, как и предшествующие исследования, не может объяснить стабилизацию поверхностного прореагировавшего слоя.

- На базе предыдущей исследованной модели, опираясь на физико-химические свойства исследуемых веществ, построена модифицированная модель поверхностной реакционной диффузии, включающая эффект испарения диффузанта с открытой поверхности подложки и не учитывающая влияние пористости.

Анализ модифицированной модели показал, что с течением времени поверхностный прореагировавший слой действительно останавливается, что качественно согласуется с экспериментальными данными.

По результатам данного исследования, следует вывод о необходимости учета испарения диффузанта с поверхности подложки при описании процесса поверхностной реакционной диффузии.

- Разработана модель процесса поглощения остаточных газов твердым раствором лития в малых вакуумных камерах. Учтено диффузионное пространство лития внутри геттерной пластины и в слое продукта реакции. Проанализирован закон изменения давления в камере, которое является результатом двух конкурирующих процессов: связывания остаточных газов с помощью химической реакции на поверхности материала и диффузионного натекания газов через стенки вакуумной камеры.

Разработан метод поиска приближенного аналитического решения, который не только позволяет найти основные характеристики процесса: изменение давления в камере, рост толщины слоя продукта реакции на поверхности пластины, распределение диффузанта внутри образца, но и дает возможность рассмотрения газопоглощающего материала в форме пластины и проволоки.

Полученные оценки времени наступления квазистационарного режима, его длительности, величины давления в этом режиме позволяют заключить, что большая поглощающая способность рассматриваемого материала обеспечивает получение и удержание в течение длительного времени вакуума в малой запаянной камере, что дает возможность использования этого материала в микроэлектромеханических системах.

- Теоретически описан процесс испарения и напыления тонких литиевых пленок с использованием твердых растворов лития. Модель успешно использовалась для качественного и количественного описания экспериментальных данных, позволила найти временной закон многократного испарения лития из образца, что дает возможность управления процессом (толщиной напыляемой пленки).

Анализ процессов испарения и диффузионного перераспределения лития в растворе показал, что при напылении реализуется диффузионно-лимитируемый режим, который приводит к образованию тонких приповерхностных слоев обедненных литием. Получено, что в предельном случае диффузионно-лимитируемого режима поток испаряющегося лития не зависит от коэффициента испарения.

- Для всех изученных процессов произведена адаптация сложных математических решений к относительно простым аналитическим зависимостям, пригодным для инженерных расчетов и экспериментальных оценок.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

Статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Ivanov A., Chuntunov K., Permikin D., *New lithium gas sorbents. II. A mathematical model of the evaporation process.* // Journal of Alloys and Compounds. - 2008. - Vol. 456, Is. 1-2, P. 187-193.
2. Ivanov A., Chuntunov K., Permikin D., *New lithium gas sorbents: III. Experimental data on evaporation.* // Journal of Alloys and Compounds. - 2008. - Vol. 460, Is. 1-2, P. 357-362.
3. Ivanov A., Chuntunov K., Permikin D. *New lithium gas sorbents: IV. Application to MEMS devices.* // Journal of Alloys and Compounds. - 2009. - Vol. 471, Is. 1-2, P. 211-216.
4. Пермикин Д.В., Иванов А.О. *Моделирование процесса создания вакуума с помощью сорбирующих материалов.* // Теоретические основы химической технологии. - 2009. - Т 43, N 6, С. 695-701.

Другие публикации:

1. Пермикин Д.В., Иванов А.О. Математическое моделирование поверхностной реакционной диффузии. Постановка задачи. // Математическое моделирование в естественных науках: Тез. док. 14-ой Всерос. shk.-конф. мол. уч., Пермь: ПермГТУ, 2005, С. 57.
2. Пермикин Д.В. Исследование модели поверхностной реакционной диффузии при условии фронтального взаимодействия веществ. // Проблемы теоретической и прикладной математики: Тр. 37-ой регион. молод. shk.-конф., Екатеринбург: УрО РАН, С. 259-263.
3. Пермикин Д.В., Иванов А.О., *Математическое моделирование испарения летучего компонента сплава в вакуум. Диффузионно-лимитируемый режим.* // Проблемы теорет. и приклад. математики: Тр. 38-ой регион. молод. shk.-конф., Екатеринбург: УрО РАН, 2007, С. 185-188.
4. Пермикин Д.В., Иванов А.О., Чунтонов К.А., *Моделирование испарения летучего компонента сплава в вакуум.* // Тр. 15-й зимней школы по механике сплошных сред, Пермь: ИМСС УрО РАН, 2007, С. 100.

5. Пермикин Д.В., Иванов А.О., *Моделирование поглощения газа сорбирующей пластиной в вакуумной камере.* //Современные проблемы прикладной математики и математического моделирования: Материалы II Международной научной конференции, Воронеж: ВГТА, 2007, С. 148.
6. Пермикин Д.В., Иванов А.О., *Математическая модель получения вакуума с помощью сорбирующих материалов.* //Информационно-математические технологии в экономике, технике и образовании: Сб. тез. 2-й Международной научной конф., Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2007, С. 44.
7. Пермикин Д.В., Иванов А.О., *Математическая модель получения вакуума с помощью сорбирующих материалов.* //Информационно-математические технологии в экономике, технике и образовании. Вып. 4: Прикладные аспекты моделирования и разработки систем информационно-аналитической поддержки принятия решений: Тр. 2-й Международной научной конференции, Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2008, С. 37-44.
8. Пермикин Д.В., Иванов А.О., *Моделирование получения вакуума с помощью сорбирующих материалов. Случай взаимодействия второго порядка.* //Проблемы теоретической и прикладной математики: Тр. 39-ой регион. молод. shk.-конф., Екатеринбург: УрО РАН, 2008, С. 128.
9. Пермикин Д.В., Иванов А.О., *Моделирование поглощения газа сорбирующей пластиной в вакуумной камере.* //Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях: Сб. тез. I Всероссийской конференции, Москва: МИФИ, 2008, С. 236.
10. Пермикин Д.В. *Получение вакуума с помощью сорбирующих материалов в форме проволоки: теоретическая модель.* //Математическая и квантовая химия 2008: Тез. док. Всероссийской молод. конф. по квантовой и математической химии, Уфа: РИЦ БашГУ, 2008, С. 137-139.
11. Пермикин Д.В. *Теоретическое исследование получения вакуума с помощью газопоглощающих материалов: влияние геометрии образца, порядка химической реакции.* //Информационно-математические технологии в экономике, технике и образовании: Сборник тезисов Международной научной конференции, Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2008, С. 200.
12. Пермикин Д.В. *Теоретическое исследование получения вакуума с помощью газопоглощающих материалов различной геометрии.* //Проблемы теоретической и прикладной математики: Тр. 39-ой регион. молод. shk.-конф., Екатеринбург: УрО РАН, 2009, С. 171-175.

13. Пермикин Д.В., *Теоретическое исследование получения вакуума с помощью газопоглощающих материалов: кинетически и диффузионно-лимитируемые режимы.* //Механика сплошных сред как основа современных технологий: Тр. 16-й зимней школы по механики сплошных сред., Пермь: ИМСС УрО РАН, 2009, С. 277.

## Список литературы

- [1] Хауффе К., Реакции в твердых телах и на поверхности. Ч 1, 2., М.: Изд-во иностранной литературы, 1963.
- [2] Карташов Э.М., Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел, М.: Выш.шк., 2001, 350 С.
- [3] Нейман А.Я., *Поверхностная реакционная диффузия при твердофазных реакциях с участием  $MoO_3$  и  $WO_3$ .* //Solid State Ionics. - 1996. - Т. 83. - С. 263.
- [4] Neiman A., Guseva A., Trifonova M., *Surface reaction diffusion during formation of molybdates and tungstates* // Solid State Ionics. - 2001. - Vol. 141-142, P. 321-329.
- [5] Ivanov A., Chuntonov K., Permikin D. *New lithium gas sorbents: IV. Application to MEMS devices.* // J. of Alloys and Compounds. - 2009. - Vol. 471, Is. 1-2, P. 211-216.
- [6] Chuntonov K., Setina J., *New lithium gas sorbents. I. The evaporable variant.* // J. of Alloys and Compounds. - 2008. - Vol. 455, Is. 1-2, P. 489-496.
- [7] Уэстон Дж. Техника сверхвысокого вакуума. М.: Мир, 1988.

Работа частично выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (проект 2.1.1/2571 – главы 1,2), Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 - 2013 годы» (госконтракт 02.740.11.0202 – главы 3,4), а также грантов N 04-01-96008p2004 урал-а, N 07-01-96091-p урал-а.

Подписано в печать 19.11.2009 Формат 60x84/16

Бумага офсетная. Усл. печ. л. 1,5

Тираж 100. Заказ N 170.

Отпечатано в ИПЦ "Издательство УрГУ".

г. Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.